

CLIPPEDIMAGE= JP401263547A

PAT-NO: JP401263547A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01263547 A

TITLE: LITHIUM ION SENSOR

PUBN-DATE: October 20, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OI, KENTA

MIYAI, YOSHITAKA

KATO, SHUNSAKU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

N/A

APPL-NO: JP63092600

APPL-DATE: April 14, 1988

INT-CL (IPC): G01N027/26

US-CL-CURRENT: 204/416

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable the detection of lithium ions with high sensitivity, by using an electrode formed of a spinel type manganese oxide.

CONSTITUTION: A spinel type manganese oxide can be obtained by crushing a lithium compound, e.g. a hydroxide or an oxide thereof, and a manganese compound, e.g. a hydroxide or an oxide thereof, mixing them and then applying heat treatment thereto at a temperature of 200°C or above normality for one hour. The spinel type manganese oxide compound obtained in this way is used as a lithium ion sensor in the form of a pressure-formed body or the like normally. As for a method of utilization of this sensor, this sensor is immersed as an electrode in a test liquid such as blood, a platinum electrode is inserted thereinto and a potential is measured with a calomel electrode used as a reference electrode. In this way, thin lithium ions in a water solution can be detected with high sensitivity.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平1-263547

⑮ Int. Cl.⁴

G 01 N 27/26

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

A-8506-2G

⑬ 公開 平成1年(1989)10月20日

審査請求 有 請求項の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 リチウムイオンセンサー

⑯ 特 願 昭63-92600

⑰ 出 願 昭63(1988)4月14日

⑱ 発 明 者 大 井 健 太 香川県高松市花ノ宮町2丁目3番3号 工業技術院四国工業技術試験所内

⑲ 発 明 者 宮 井 良 孝 香川県高松市花ノ宮町2丁目3番3号 工業技術院四国工業技術試験所内

⑳ 発 明 者 加 藤 俊 作 香川県高松市花ノ宮町2丁目3番3号 工業技術院四国工業技術試験所内

㉑ 出 願 人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉒ 指定代理人 工業技術院四国工業技術試験所長

明 細 書

1. 発明の名称 リチウムイオンセンサー

2. 特許請求の範囲

1 スピネル型マンガン酸化物から成ることを特徴とするリチウムイオンセンサー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、リチウムイオンセンサー、さらに詳しくはアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンを含む水溶液中の希薄なリチウムイオンを高感度で検出するリチウム選択性センサーに関する。

従来の技術

リチウムはうつ病に対する治療薬などとして広く用いられている。うつ病患者にリチウムを投与する場合、血液中のリチウム濃度を0.5～1.0 mMに保つ必要があり、また血中リチウム濃度が2.0～2.5 mMとなると副作用が生じる。したがって、リチウム塩を投与した患者の血中リチウ

ム濃度を簡便、迅速、かつ正確に測定する装置の開発が望まれている。

しかし、血液中にはリチウム以外にナトリウム、カリウム、カルシウムなどが多量に存在するため、これらの金属イオンの妨害を受けず、リチウムを精度よく検出する必要があるものの、実用に耐えるものはこれまでに知られていないのが実状である。

従来、リチウムイオンセンサーとしては、中性のリチウムイオノフオアを含むセンサー膜を用いたものが知られている。このようなリチウムイオノフオアとしては、クラウンエーテル、例えば14-クラウン-4誘導体や15-クラウン-4誘導体、(「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ(J. Am. Chem. Soc.)」1984年、第106巻、第5,978ページ)、アミドエーテル(「アナリティカル・ケミストリー(Anal. Chem.)」、1986年、第58巻、第1,948ページ)、ポリプロポキシレート付加物(「アナリスト(Analyst)」、1985年、第110巻、

第1,381ページ))などが知られている。

しかしながら、これらのリチウムイオンノブアを用いた電極等のセンサーはナトリウムイオンの影響を受けるため、血液中のリチウムイオン濃度を十分精度よく測定することができないという欠点がある。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような従来のリチウムイオンノブアなどのリチウムイオンセンサーが有する欠点を改善し、リチウム選択性に優れた実用的なリチウムイオンセンサーを提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、リチウム選択性に優れたリチウムイオンセンサーを開発するために種々研究を重ねた結果、スピネル型マンガン酸化物がその目的に適合することを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、スピネル型マンガン酸化物から成ることを特徴とするリチウムイオンセン

スを溶出させたのち、固形物を通常用いられる手段により取り出し、水洗後、乾燥することにより、所望の前記試料が得られる。

このようにして得られたスピネル型マンガン酸化物は通常加圧成形体、あるいはポリ塩化ビニルのような熱可塑性樹脂やシリコンゴムのようなエラストマーとの混練による膜状体等の形態でリチウムイオンセンサーとして用いられる。

このようなリチウムイオンセンサーの具体的な利用方法としては、該センサーを電極として血液などの試験液中に浸漬し、その中に白金電極を挿入し、カロメル電極を参照電極として電位を測定するなどの方法が挙げられる。さらに、血液など弱アルカリ性の溶液中のリチウムイオン濃度を測定するためには、リチウムをマンガンに対して0.1~0.4の割合で含有するマンガン酸化物から成るリチウムイオンセンサーを用いるのが好ましい。

本発明のリチウムイオンセンサーは0.1 mM~0.1 Mのリチウム溶液中ではほぼネルンスト

ラーを提供するものである。

本発明において用いられるスピネル型マンガン酸化物は、リチウム化合物、例えば水酸化物、酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物などと、マンガン化合物、例えば水酸化物、酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物などを粉碎し、混合した後、通常200℃以上の温度、好ましくは400~800℃で1時間以上、好ましくは3時間加熱処理することによって得られる。また、該マンガン酸化物を酸性溶液で処理し、一部リチウムを溶出させた試料も用いることができる。この場合の酸性溶液の調製は、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの鉱酸や、ギ酸、酢酸などの有機酸を用いて、pH6以下、好ましくはpH3以下になるように行われる。この際、前記酸はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。リチウムの溶出処理は、前記酸性溶液中に該マンガン酸化物を通常室温で1時間以上、場合により数日間浸漬し、かきまぜることにより行われる。このようにして、リチウ

こう配に相当する電位を示し、また、1 M以下の濃度のナトリウムイオンやカリウムイオンの存在によってほとんど影響されない。

なお、本発明のリチウムイオンセンサーにおいては、pHによる影響は多少あるが、溶液のpHは常に一定に保つか、あるいは溶液のpHを同時に測定し、補正する必要がある。

発明の効果

本発明のリチウムイオンセンサーは、血液中に多量に存在するナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオンの影響をほとんど受けない上に、血液中で安定であって、毒性もないので、極めて実用的な価値の高いものである。

実施例

次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

リチウムをマンガンに対し、0.33のモル比で含んだスピネル型マンガン酸化物 100mgを、異なっ

た濃度のアルカリ金属の塩化物を含む塩化アンモニウム-アンモニア水緩衝溶液10ml中に添加し、沈降したマンガ酸化物中に白金電極を挿入し、カロメル電極を参照電極として電位を測定した。測定結果を第1図に示す。塩化ナトリウム及び塩化カリウムの場合、液中濃度が変化しても電位は変化しなかったが、塩化リチウムを添加した時には、リチウムイオン濃度が高くなると共に電位は上昇した。この結果から、スピネル型マンガ酸化物はナトリウムイオン及びカリウムイオンには感応せず、リチウムイオンのみを検出することが確認された。

比較例1

実施例1のスピネル型マンガ酸化物の代わりに市販の β 型二酸化マンガを用いた以外は実施例1と同様にして電位を測定した。測定結果を第2図に示す。 β 型二酸化マンガの場合には、リチウムイオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオン濃度が高くなっても電位は変化せず、リチウムイオンセンサーとして用いることはできない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例のスピネル型マンガ酸化物の電極電位の添加塩濃度依存性を示すグラフ、第2図は β 型二酸化マンガの電極電位の添加塩濃度に対する非依存性を示すグラフである。

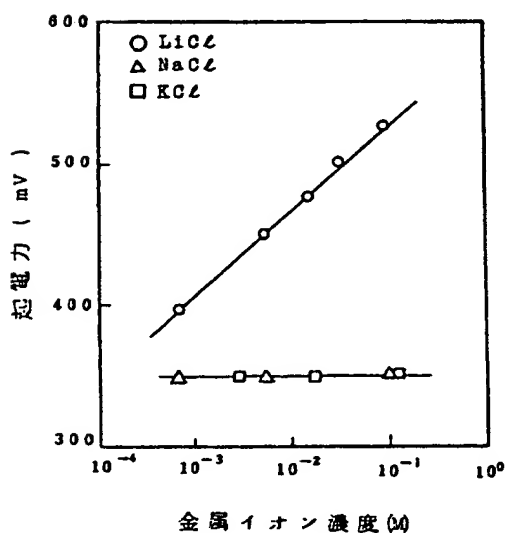
特許出願人 工業技術院長 飯塚 幸三

指定代理人 工業技術院四国工業技術試験所

菅 坂 和



第 1 図



第 2 図

